

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-213995

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) IntCl ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D	7/14	G		
	3/02	Z	7717-4D	
	5/00	K	7717-4D	
		E	7717-4D	
	7/24	3 0 2 Y	7717-4D	

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-32003

(22) 出願日 平成6年(1994)2月4日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 片山 真吾

神奈川県川崎市中原区井田1618 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72) 発明者 吉永 郁子

神奈川県川崎市中原区井田1618 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72) 発明者 西岡 良二

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74) 代理人 弁理士 秋沢 政光 (外1名)

(54) 【発明の名称】 無機・有機融合体被覆鋼板およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 加工性に優れかつ高硬度の被覆を施した高耐食性・耐熱性鋼板を得る。

【構成】 アルコキシドもしくはアルコキシド誘導体または加水分解したアルコキシドもしくはアルコキシド誘導体にジアルキルジアルコキシシランを加えて加水分解した溶液を鋼板に塗布した後、100～600℃で熱処理する。有機成分となるジアルキルジアルコキシシランと無機成分となるアルコキシド、アルコキシド誘導体との割合は有機成分/無機成分のモル比で8.0～0.1の範囲とする。これにより、M-O-M結合(Mは金属、半金属原子)から成る無機ポリマーの骨格を-O-Si(R)₂-O-基(Rはアルキル基)で置換した無機・有機融合体を0.5～50μm被覆した鋼板を得る。

【効果】 従来、有機高分子を塗布したプレコート鋼板では対応できないためポストコートされていた用途にも使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 M-O-M結合（Mは金属、半金属原子）から成る無機ポリマーの骨格を-O-Si(R)2-O-基（Rはアルキル基）で置換した無機・有機融合体を被覆したことを特徴とする無機・有機融合体被覆鋼板。

【請求項2】 請求項1記載の無機・有機融合体被覆鋼板において、-Si(R)2-（有機成分）とアルキル基の結合していないM（無機成分）の割合が有機成分/無機成分のモル比で8.0~0.1であり、被覆厚が

【請求項3】 アルコキシドもしくはアルコキシド誘導体または加水分解したアルコキシドもしくはアルコキシド誘導体にジアルキルジアルコキシシランを加えて加水分解した溶液を鋼板に塗布した後、100~600℃で熱処理することを特徴とする請求項1記載の無機・有機融合体被覆鋼板の製造方法。

【請求項4】 請求項3記載の無機・有機融合体被覆鋼板の製造方法において、有機成分となるジアルキルジアルコキシシランと無機成分となるアルコキシド、アルコキシド誘導体との割合が有機成分/無機成分のモル比で8.0~0.1の範囲であることを特徴とする無機・有機融合体被覆鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加工性に優れかつ高硬度の被覆を施した耐候性・耐熱性鋼板およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】鋼板は塗装されて使用されるのが一般的である。塗装を行う目的は、大きくは素地の鋼板を保護すると同時に耐久力を増加し、これを美化することである。塗装された鋼板は、建築物、船舶、橋梁等の大きなものから各種機械・自動車、家具、電気製品の小物や生活用品まで使用されている。

【0003】これら鋼板の塗装は、一般にポストコートといって加工・組立後に行われている。しかしながら、近年、特に家電分野などでは既に塗装されているプレコート鋼板をそのまま加工・組立する方式に移行しつつある。プレコート鋼板には、従来の防食等の機能に加えて加工性が要求される。そして、前記機能を満たすために、ポリエステル系樹脂等の有機高分子が塗料として使用されている。

【0004】一方、耐熱性、耐食性等に優れた被覆としては、鋼板にガラスを被覆した琺瑯がある。琺瑯は、所望の形状に鋼板を加工した後ガラスをコーティングするポストコートで製造されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】プレコート鋼板は加工

・組立ラインから塗装工程を省略できるため、現在ポストコートに頼っている例えば高硬度、高耐候性、高耐熱性等の分野にもプレコート化が要求されるようになってきた。しかしながら、従来のプレコート鋼板は基本的には有機高分子で塗装されているために、表面硬度、耐候性、耐熱性等には限界があった。これに対して、ガラスやセラミックスをコーティングして鋼板の表面硬度、耐熱性を向上させる方法が考えられるが、加工性が損なわれ、プレコート鋼板としては使用できない。例えば琺瑯は加工出来ず、もし折り曲げ等の加工を行えば、コーティングされたガラスは簡単に剥がれてしまう。そこで本発明は、上記課題を解決するため、加工性に優れかつ高硬度の被覆を施した耐候性・耐熱性鋼板およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の無機・有機融合体被覆鋼板は、M-O-M結合（Mは金属、半金属原子）から成る無機ポリマーの骨格を-O-Si(R)2-O-基（Rはアルキル基）で置換した無機・有機融合体を被覆したことを特徴とする無機・有機融合体被覆鋼板である。-Si(R)2-（有機成分）とアルキル基の結合していないM（無機成分）の割合は有機成分/無機成分のモル比で8.0~0.1とすること、被覆厚は0.5~50μmとすることが好ましい。また、本発明の無機・有機融合体被覆鋼板の製造方法は、アルコキシドもしくはアルコキシド誘導体または加水分解したアルコキシドもしくはアルコキシド誘導体にジアルキルジアルコキシシランを加えて加水分解した溶液を鋼板に塗布した後、100~600℃で熱処理することを特徴とする前記無機・有機融合体被覆鋼板の製造方法である。この際、有機成分となるジアルキルジアルコキシシランと無機成分となるアルコキシド、アルコキシド誘導体との割合は有機成分/無機成分のモル比で8.0~0.1とすることが好ましい。

【0007】なお、無機・有機融合体とは、炭素、水素、酸素、窒素等からなる有機物に、金属、半金属が化学結合して重合することにより、原子・分子レベルで融合した材料である。また、無機ポリマーとは、M-O-M結合を骨格として重合した高分子であり、M-O-M結合は無機成分を表すものである。そして、-O-Si(R)2-O-基におけるアルキル基（R）とは、例えば、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-C₆H₁₃、等の有機成分を表すものである。

【0008】

【作用】本発明の無機・有機融合体被覆鋼板では、M-O-M結合から成る無機ポリマーの骨格に-O-Si(R)2-O-基を導入しているため、ガラスやセラミックスに比べ加工性に富み、有機高分子に比べ高硬度、高耐熱性を発揮できる。すなわち、無機成分のみであると結合が三次元的に発達して強固な構造となり、加工性

が損なわれる。しかし、無機骨格の一部に $-O-Si(R)2-O-$ 基を導入すると、この末端は他の金属と結合せず自由となり、無機骨格の三次元ネットワークの一部が崩れて、加工性に富むようになる。さらに、基本結合は $M-O-M$ の無機結合であるために、有機結合 $C-C$ に比べて耐熱性や硬度等が高くなる。

【0009】この無機・有機融合体は $0.5 \sim 50 \mu m$ の厚さで被覆するのが好ましい。被覆の厚さが $0.5 \mu m$ 未満では、十分な耐熱性や耐食性が得られない。一方、 $50 \mu m$ を越える厚さになると塗装過程の熱処理時にクラック等が発生する。

【0010】本発明の無機・有機融合体被覆鋼板は、以下のようにして製造する。すなわち、アルコキシドもしくはアルコキシド誘導体または加水分解したアルコキシドもしくはアルコキシド誘導体にジアルキルジアルコキシシランを加えて加水分解した溶液を鋼板に塗布した後、 $100 \sim 600^\circ C$ で熱処理する。

【0011】無機成分となるアルコキシド、アルコキシド誘導体と有機成分となるジアルキルジアルコキシシランの割合は、有機成分/無機成分のモル比で $8.0 \sim 0.1$ の範囲とするのが好ましい。 0.1 未満になると、加工性が損なわれるために加工時に被覆が剥離したり、クラックが生じる。一方、 8.0 を越えると、加工性には問題ないが、表面硬度や耐熱性が著しく低下する。

【0012】有機成分/無機成分の比は、例えば、赤外線吸収スペクトルの $Si-C$ 結合、 $C-H$ 結合等の吸収ピークと $M-O$ 結合の吸収ピークから算出できる。この他にNMR、XPS等の分析手法、有機成分を熱分解させる熱分析法が利用できる。

【0013】本発明で使用するアルコキシドは特に限定しないが、例えば、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等が挙げられる。また、アルコキシド誘導体とは、アルコキシ基の一部を β -ジケトン、 β -ケトエステル、アルカノールアミン、アルキルアルカノールアミン、有機酸等で置換したものである。したがって、本発明において無機成分を構成する金属、半金属は、アルコキシドを形成することができるものに限定される。例えば、 Si 、 Al 、 Ti 、 Zr 、 Ta 、 Nb 、 Y 、 Co 等である。

【0014】本発明においてアルコキシド、アルコキシド誘導体の加水分解とは、アルコキシド、アルコキシド誘導体に対して 10 モル倍までの水を添加して加水分解することである。この際、無機酸、有機酸あるいはそれらの両方を触媒として使用してもよい。添加する水は、アルコール等の有機溶媒で希釈してもよい。 10 モル倍以上の水を使用するとすぐにゲル化するために、好ましくない。

【0015】本発明で使用するジアルキルジアルコキシシランとしては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、

ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシラン、ジプロピルジブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン等が挙げられる。

【0016】本発明の加水分解では、未加水分解のアルコキシ基に対して $0.5 \sim 10.0$ モル倍の水を添加する。この際、無機酸、有機酸あるいはそれらの両方を触媒として使用してもよい。添加する水は、アルコール等の有機溶媒で希釈してもよい。 0.5 モル倍未満の水では重合度が低く、熱処理の際に揮発するために塗布できない。一方、 10.0 モル比を越えると、すぐにゲル化して塗布できない。

【0017】部分加水分解、加水分解においては、ジアルキルジアルコキシシランおよびアルコキシドを均一に分散、溶解できる有機溶媒を使用する。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の各種アルコール、アセトン、トルエン、キシレン等である。

【0018】加水分解後、溶媒、加水分解で生成したアルコール等を常圧あるいは減圧下で留去して塗布してもよい。

【0019】本発明で使用する鋼板は特に限定しないが、例えば、ステンレス鋼板、アルミ・亜鉛等の各種メッキ用鋼板およびこれらのメッキを施した鋼板等が挙げられる。

【0020】鋼板への塗布は、スプレーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、スピンコート法等で行う。

【0021】塗布後の熱処理は $100 \sim 600^\circ C$ で行う。 $100^\circ C$ 未満であると、溶媒等が十分蒸発せず、硬度、耐熱性が得られない。 $600^\circ C$ を越えると、溶媒等が急激に蒸発して、被膜にピンホールやクラックが発生する。

【0022】

【実施例】本発明の無機・有機融合体被覆鋼板およびその製造方法を以下の実施例によって具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0023】表1および表2に示す条件で、鋼板に無機・有機融合体を塗布し、熱処理した。作製した無機・有機融合体被覆鋼板の加工性、表面硬度、耐食性、耐熱性を評価した。表3にこれらの結果をまとめて示す。加工性は、JIS G 3312 180°折り曲げ後の塗膜クラックの限界で評価した。表面硬度は、鉛筆硬度試験法で評価した。耐食性は、塩水噴霧試験240時間後の錆の発生程度を、○：錆の発生無し、△：わずかな錆の

発生、×：著しい錆の発生という基準で評価した。さらに、90度曲げ加工後の耐食性についても塩水噴霧試験で調べた。耐熱性は、200℃～600℃で48時間加熱した後、塩水噴霧試験で錆が発生しない温度を調べ *

*た。

【0024】

【表1】

区分	No.	A	B	B/A	鋼板	熱処理温度 (℃)	膜 厚 (μm)
実 施 例	1	シリコンエトキシド	ジメチルジエトキシシラン	1.00	sus430	300	10
	2	シリコンエトキシド チタンプロキシド	ジメチルジエトキシシラン	3.00	sus430	600	25
	3	チタンエトキシド#	ジメチルジエトキシシラン	4.00	sus430	300	40
	4	アルミニウムエトキシド	ジメチルジエトキシシラン	8.00	sus304	100	50
	5	ジルコニウムエトキシド	ジメチルジエトキシシラン	0.10	Alメッキ	300	1
	6	シリコンエトキシド*	ジメチルジエトキシシラン	0.50	Alメッキ	250	10
	7	シリコンエトキシド* アルミニウムエトキシド	ジメチルジエトキシシラン	5.00	Alメッキ	200	20
	8	イットリウムプロキシド	ジメチルジエトキシシラン	2.00	Alメッキ	250	5
	9	シリコンエトキシド* イットリウムプロキシド	ジメチルジエトキシシラン	8.00	Alメッキ	200	32
	10	シリコンエトキシド* ジルコニウムエトキシド	ジフェニルジエトキシシラン	1.00	Znメッキ	200	5
	11	チタニウムプロキシド	ジフェニルジエトキシシラン	7.00	Znメッキ	200	25
	12	アルミニウムエトキシド#	ジフェニルジエトキシシラン	1.50	Znメッキ	350	40
	13	ニオブエトキシド	ジフェニルジエトキシシラン	2.00	Znメッキ	350	30
	14	チタニウムプロキシド アルミニウムエトキシド	ジフェニルジエトキシシラン ジメチルジエトキシシラン	6.00	Znメッキ	300	15

注1：Aはアルコキシド、Bはジアルキルジアルコキシシランを示す。

注2：*のアルコキシドは、部分加水分解を行った。

注3：#のアルコキシドは、アセチルアセトンで化学改質したアルコキシド誘導体である。

【0025】

【表2】

区分	No.	A	B	B/A	鋼板	熱処理温度 (°C)	膜厚 (μm)
比較例	15	シリコンエトキシド チタンプロキシド	ジメチルジアルコキシシラン	0.05	sus430	300	25
	16	シリコンエトキシド チタンプロキシド	ジメチルジアルコキシシラン	9.00	sus430	300	25
	17	シリコンエトキシド チタンプロキシド	ジメチルジアルコキシシラン	3.00	sus430	90	25
	18	シリコンエトキシド チタンプロキシド	ジメチルジアルコキシシラン	3.00	sus430	700	25
	19	シリコンエトキシド チタンプロキシド	ジメチルジアルコキシシラン	3.00	sus430	300	0.1
	20	シリコンエトキシド チタンプロキシド	ジメチルジアルコキシシラン	3.00	sus430	300	80
	21	シリコンエトキシド	ジメチルジアルコキシシラン	0.05	sus430	300	10
	22	シリコンエトキシド チタンプロキシド	ジメチルジアルコキシシラン	3.00	sus304	700	20
	23	チタンエトキシド	ジメチルジアルコキシシラン	4.00	Alメッキ	90	35
	24	アルミニウムプロキシド	ジメチルジアルコキシシラン	8.00	Alメッキ	300	0.1
	25	ジルコニウムプロキシド	ジメチルジアルコキシシラン	9.00	Znメッキ	150	25
	26	アルミニウムプロキシド	フェニルジアルコキシシラン	1.00	Znメッキ	200	80

注1 : Aはアルコキシド、Bはジアルキルジアルコキシシランを示す。

区分	No.	加工性	表面硬度	耐食性	加工後の耐食性	耐熱性(℃)
実施例	1	1 T	4 H	○	○	550
	2	0 T	3 H	○	○	450
	3	0 T	4 H	○	○	550
	4	0 T	4 H	○	○	450
	5	1 T	6 H	○	○	600
	6	1 T	6 H	○	○	600
	7	0 T	3 H	○	○	500
	8	0 T	4 H	○	○	550
	9	0 T	3 H	○	○	450
	10	0 T	4 H	○	○	500
	11	0 T	3 H	○	○	500
	12	0 T	5 H	○	○	500
	13	0 T	4 H	○	○	550
	14	0 T	3 H	○	○	450
比較例	15	8 T	7 H	○	△	600
	16	0 T	B	×	×	—
	17	(コーティング不可能)				—
	18	0 T	6 H	△	×	—
	19	0 T	2 H	△	×	—
	20	5 T	3 H	△	×	—
	21	8 T	7 H	○	△	600
	22	0 T	6 H	△	×	—
	23	(コーティング不可能)				—
	24	0 T	B	△	×	—
	25	0 T	B	×	×	—
	26	5 T	3 H	△	×	—

【0027】実施例は加工性も良く(0~1 T)、表面硬度も高く(3~6 H)、耐食性および加工後の耐食性も良かった。耐熱性は、450~600℃を示した。一方、比較例ではすべての特性を兼ね備えたものは得られなかった。例えば、No. 15は無機成分が多すぎるために、硬度、耐熱性は高いが、加工性が非常に劣った。No. 16は有機成分が多すぎるために、硬度および耐食性が不十分であった。No. 17は熱処理温度が低すぎるために、塗布したゾルが固化しなかった。No. 18は熱処理温度が高すぎるために、被膜にクラックやピンホールが発生し、耐食性が劣った。No. 19は膜厚が薄いために、硬度および耐食性が不十分であった。No. 20は膜厚が厚すぎるために加工性が劣り、さらに*

30* 熱処理時発生したクラックにより耐食性が悪かった。

【0028】

【発明の効果】本発明の無機・有機融合体被覆鋼板はガラスやセラミックスを被覆した鋼板に比べ加工性に富み、有機高分子を被覆した鋼板に比べ高硬度、高耐熱性を発揮できる。したがって、従来の有機高分子を塗布したプレコート鋼板では対応できないためにポストコートされている例えば高度の耐食性や耐熱性を必要とする分野にも使用できる。さらに、本発明の無機・有機融合体被覆鋼板は、従来の有機高分子塗布のプレコート鋼板に比べ、高い硬度を有するため、傷が着きにくく取り扱いが容易である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

B 3 2 B 15/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成13年4月3日(2001. 4. 3)

【公開番号】特開平 7-213995

【公開日】平成7年8月15日(1995. 8. 15)

【年通号数】公開特許公報 7-2140

【出願番号】特願平 6-32003

【国際特許分類第7版】

B05D 7/14

3/02

5/00

7/24 302

B32B 15/08

【F I】

B05D 7/14 G

3/02 Z

5/00 K

E

7/24 302 Y

B32B 15/08 G

【手続補正書】

【提出日】平成12年7月10日(2000. 7. 10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 無機・有機融合体を被覆した鋼板、無機・有機融合体被膜、それらの製造方法、および無機・有機融合体被膜形成用塗布液

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 M-O-M結合(Mは金属、半金属原子)から成る無機ポリマーの骨格を-O-Si(R)₂-O-基(Rはアルキル基)で置換した無機・有機融合体を被覆した鋼板。

【請求項2】 無機・有機融合体の-Si(R)₂-である有機成分とアルキル基の結合していないMである無機成分の割合が、有機成分/無機成分のモル比で8.0~0.1であり、被膜厚が0.5~50μmであることを特徴とする請求項1記載の無機・有機融合体を被覆した鋼板。

【請求項3】 M-O-M結合(Mは金属、半金属原子)から成る無機ポリマーの骨格を-O-Si(R)₂-O-基(Rはアルキル基)で置換したことを特徴とする無機・有機融合体被膜。

【請求項4】 無機・有機融合体の-Si(R)₂-である有機成分とアルキル基の結合していないMである無機成分の割合が、有機成分/無機成分のモル比で8.0~0.1であり、被膜厚が0.5~50μmであることを特徴とする請求項2記載の無機・有機融合体被膜。

【請求項5】 アルコキシド、アルコキシド誘導体あるいは加水分解したアルコキシド、アルコキシド誘導体にジアルキルジアルコキシシランを加え、加水分解した溶液を鋼板に塗布した後、100~600℃で熱処理することを特徴とする無機・有機融合体を被覆した鋼板の製造方法。

【請求項6】 ジアルキルジアルコキシシラン(A)とアルコキシド、アルコキシド誘導体(B)の割合を、A/Bのモル比で8.0~0.1の範囲にすることを特徴とする請求項5記載の無機・有機融合体を被覆した鋼板の製造方法。

【請求項7】 アルコキシド、アルコキシド誘導体あるいは加水分解したアルコキシド、アルコキシド誘導体にジアルキルジアルコキシシランを加え、加水分解した溶液で塗膜を形成し、100~600℃で熱処理することを特徴とする無機・有機融合体被膜の製造方法。

【請求項8】 ジアルキルジアルコキシシラン(A)と

アルコキシド、アルコキシド誘導体(B)の割合を、A/Bのモル比で8.0~0.1の範囲にすることを特徴とする請求項7記載の無機・有機融合体被膜の製造方法。

【請求項9】 アルコキシド、アルコキシド誘導体あるいは加水分解したアルコキシド、アルコキシド誘導体にジアルキルジアルコキシシランを加え、加水分解した塗布液であって、ジアルキルジアルコキシシラン(A)とアルコキシド、アルコキシド誘導体(B)の割合が、A/Bのモル比で8.0~0.1の範囲であることを特徴とする無機・有機融合体被膜形成用塗布液。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加工性に優れかつ高硬度の被覆を施した耐候性・耐熱性鋼板、被膜、それらの製造方法、および被膜形成用塗布液に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】プレコート鋼板は加工・組立ラインから塗装工程を省略できるため、現在ポストコートに頼っている例えば高硬度、高耐候性、高耐熱性等の分野にもプレコート化が要求されるようになってきた。しかしながら、従来のプレコート鋼板は基本的には有機高分子で塗装されているために、表面硬度、耐候性、耐熱性等には限界があった。これに対して、ガラスやセラミックスをコーティングして鋼板の表面硬度、耐熱性を向上させる方法が考えられるが、加工性が損なわれ、プレコート鋼板としては使用できない。例えば珪瑯は加工出来ず、もし折り曲げ等の加工を行えば、コーティングされたガラスは簡単に剥がれてしまう。そこで本発明は、上記課題を解決するため、加工性に優れかつ高硬度の被覆を施した耐候性・耐熱性鋼板、被膜、それらの製造方法、および被膜形成用塗布液を提供することを目的とする。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の無機・有機融合体を被覆した鋼板は、M-O-M結合(Mは金属、半金属原子)から成る無機ポリマーの骨格を-O-Si(R)₂-O-基(Rはアルキル基)で置換した無機・有機融合体を被覆した鋼板である。-Si(R)₂-である有機成分とアルキル基の結合していないMである無機成分の割合は有機成分/無機成分のモル比で8.0~0.1とすること、膜厚は0.5~50μmとすることが好ましい。また、本発明の無機・有機融合体被膜は、M-O-M結合(Mは金属、半金属原子)から成る無機ポリマーの骨格を-O-Si(R)₂-O-基(Rはアルキル基)で置換した無機・有機融合体被膜である。-Si(R)₂-である有機成分とアルキル基の結合していないMである無機成分の割合は有機成分/無機成分のモル比で8.0~0.1とすること、膜厚は0.5~50μmとすることが好ましい。本発明の無機・有機融合体を被覆した鋼板は、アルコキシドもしくはアルコキシド誘導体または加水分解したアルコキシドもしくはアルコキシド誘導体にジアルキルジアルコキシシランを加え、加水分解した溶液を鋼板に塗布した後、100~600℃で熱処理して製造する。この際、有機成分となるジアルキルジアルコキシシランと無機成分となるアルコキシド、アルコキシド誘導体との割合は、有機成分/無機成分のモル比で8.0~0.1の範囲が好ましい。また、本発明の無機・有機融合体被膜は、アルコキシドもしくはアルコキシド誘導体または加水分解したアルコキシドもしくはアルコキシド誘導体にジアルキルジアルコキシシランを加え、加水分解した溶液を塗布した後、100~600℃で熱処理して製造する。この際、有機成分となるジアルキルジアルコキシシラン(A)と無機成分となるアルコキシド、アルコキシド誘導体(B)の割合は、A/Bのモル比で8.0~0.1の範囲が好ましい。本発明の無機・有機融合体被膜形成用塗布液は、アルコキシド、アルコキシド誘導体あるいは加水分解したアルコキシド、アルコキシド誘導体にジアルキルジアルコキシシランを加え、加水分解した溶液であり、有機成分となるジアルキルジアルコキシシラン(A)と無機成分となるアルコキシド、アルコキシド誘導体(B)の割合が、A/Bのモル比で8.0~0.1の範囲である。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-213995

(43)Date of publication of application : 15.08.1995

(51)Int.Cl.

B05D 7/14

B05D 3/02

B05D 5/00

B05D 7/24

B32B 15/08

(21)Application number : 06-032003

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 04.02.1994

(72)Inventor : KATAYAMA SHINGO

YOSHINAGA IKUKO

NISHIOKA RYOJI

(54) MANUFACTURE OF INORGANIC-ORGANIC COMPOSITE MATERIAL COATED STEEL PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a highly corrosion- and heat-resistant steel sheet with good processability coated with hard coating.

CONSTITUTION: A steel sheet is coated with a solution in which an alkoxide an alkoxide derivative, a hydrolyzed alkoxide, or a mixture hydrolyzed of an alkoxide derivative and a dialkyl dialkoxyl silane is contained. The coated sheet is heat-treated at 100-600° C. The ratio of the dialkyl dialkoxyl silane as an organic component to the alkoxide and the alkoxide derivative which become an inorganic component or a molar ratio of the organic component/the inorganic component is 8.0-0.1. In this way, a steel sheet coated with a 0.5-50µm thick film of an inorganic-organic composite material is obtained in which the skeleton of an inorganic polymer consisting of an M-O-M linkage (M: a metal atom or a semi-metal atom) is substituted by O-Si(R)₂-O group (R: an alkyl group). The coated sheet can be used for purposes in which a post-coated steel sheet has been used so far because a steel sheet pre-coated with an organic polymer could not respond the requirements.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Inorganic matter and an organic fusant coated steel board covering inorganic matter and organic fusant which replaced a skeleton of inorganic polymer which comprises M-O-M combination (M is metal and semimetal atoms) by a -O-Si(R)₂-O-basis (R is an alkyl group).

[Claim 2] Inorganic matter and an organic fusant coated steel board, wherein rates of M (mineral constituent) which has not combined -Si(R)₂- (organic component) and an alkyl group are 8.0-0.1 in a mole ratio of an organic component/mineral constituent in inorganic matter and the organic fusant coated steel board according to claim 1 and the thickness of covering is 0.5-50 micrometers.

[Claim 3] After applying a solution which added a dialkyl dialkoxy silane to an alkoxide, an alkoxide derivative, a hydrolyzed alkoxide, or an alkoxide derivative, and was hydrolyzed into it to a steel plate, A manufacturing method of inorganic matter and the organic fusant coated steel board according to claim 1 heat-treating at 100-600 **.

[Claim 4] An alkoxide which serves as a dialkyl dialkoxy silane used as an organic component, and a mineral constituent in a manufacturing method of inorganic matter and the organic fusant coated steel board according to claim 3, A manufacturing method of inorganic matter and an organic fusant coated steel board, wherein ranges of a rate with an alkoxide derivative are 8.0-0.1 in a mole ratio of an organic component/mineral constituent.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Inorganic matter and an organic fusant coated steel board covering inorganic matter and organic fusant which replaced a skeleton of inorganic polymer which comprises M-O-M combination (M is metal and semimetal atoms) by a -O-Si(R)₂-O-basis (R is an alkyl group).

[Claim 2]Inorganic matter and an organic fusant coated steel board, wherein rates of M (mineral constituent) which has not combined -Si(R)₂- (organic component) and an alkyl group are 8.0-0.1 in a mole ratio of an organic component/mineral constituent in inorganic matter and the organic fusant coated steel board according to claim 1 and the thickness of covering is 0.5-50 micrometers.

[Claim 3]After applying a solution which added a dialkyl dialkoxy silane to an alkoxide, an alkoxide derivative, a hydrolyzed alkoxide, or an alkoxide derivative, and was hydrolyzed into it to a steel plate, A manufacturing method of inorganic matter and the organic fusant coated steel board according to claim 1 heat-treating at 100-600 **.

[Claim 4]An alkoxide which serves as a dialkyl dialkoxy silane used as an organic component, and a mineral constituent in a manufacturing method of inorganic matter and the organic fusant coated steel board according to claim 3, A manufacturing method of inorganic matter and an organic fusant coated steel board, wherein ranges of a rate with an alkoxide derivative are 8.0-0.1 in a mole ratio of an organic component/mineral constituent.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to weatherability and a heat-resistant steel plate which was excellent in processability and covered high hardness, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for a steel plate, being painted and used is common. The purpose of painting is to increase a strength at the same time it protects the steel plate of a base greatly, and to glorify this. The painted steel plate is used from big things, such as a building, a marine vessel, and a bridge, even to various machinery and cars, furniture, and accessories and consumer goods of the electric product.

[0003] Generally paint of these steel plates is called post coat, and is performed after processing and an assembly. However, in the household appliance field, the precoat steel plate already painted is especially shifted to processing and the method which carries out an assembly as it is in recent years. In addition to functions, such as the conventional corrosion prevention, processability is required of a precoat steel plate. And in order to fill said function, organic high polymers, such as polyester system resin, are used as a paint.

[0004] On the other hand, as covering excellent in heat resistance, corrosion resistance, etc., a steel plate has porcelain enamel which covered glass. After porcelain enamel processes a steel plate into desired shape, it is manufactured on the post coat which coats glass.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the precoat steel plate can skip a painting process from processing and an assembly line, for example, it depends on the present mailbox coat, precoat-ization has come to be required also of fields, such as high hardness, high weatherability, and high heat resistance. However, since the conventional precoat steel plate was fundamentally painted with the organic high polymer, there was a limit in surface hardness, weatherability, and heat resistance. On the other hand, although how to coat glass and ceramics and raise the surface hardness of a steel plate and heat resistance can be considered, processability is spoiled and it cannot be used as a precoat steel plate. For example, porcelain enamel is not processible, and if bending etc. are processed, the coated glass will separate simply. Then, an object of this invention is to provide weatherability and a heat-resistant steel plate which was excellent in processability and covered high hardness, and a manufacturing method for the same, in order to solve an aforementioned problem.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Inorganic matter and an organic fusant coated steel board of this invention are inorganic matter and an organic fusant coated steel board covering inorganic matter and organic fusant which replaced a skeleton of inorganic polymer which comprises M-O-M combination (M is metal and semimetal atoms) by a -O-Si(R)₂-O-basis (R is an alkyl group). - As for setting to 8.0-0.1 a rate of M (mineral constituent) which has not combined Si(R)₂- (organic component) and an alkyl group by a mole ratio of an organic component/mineral constituent, and the thickness of covering, it is preferred to be referred to as 0.5-50 micrometers. A manufacturing method of inorganic matter and an organic fusant coated steel board of this invention, After applying a solution which added a dialkyl dialkoxy silane to an alkoxide, an alkoxide derivative, a hydrolyzed alkoxide, or an alkoxide derivative, and was hydrolyzed into it to a steel plate, It is a manufacturing method of said inorganic matter and organic fusant coated steel board heat-treating at 100-600 **. Under the present circumstances, as for a rate with an alkoxide and an alkoxide derivative used as a dialkyl dialkoxy silane used as an organic component, and a mineral constituent, it is preferred to be referred to as 8.0-0.1 by a mole ratio of an organic component/mineral constituent.

[0007] Inorganic matter and organic fusant are the materials united with an atom and a molecular level, when metal and semimetal carry out a chemical bond to an organic matter which consists of carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen, etc. and polymerize in it. Inorganic polymer is the polymers which polymerized considering M-O-M combination as a skeleton, and M-O-M combination expresses a mineral constituent. And an alkyl group (R) in a -O-Si(R)₂-O-basis expresses organic components, such as -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉, and -

C_6H_5 , for example.

[0008]

[Function]In the inorganic matter and the organic fusant coated steel board of this invention, since the $-O-Si(R)_2-O-$ basis is introduced into the skeleton of the inorganic polymer which comprises $M-O-M$ combination, compared with glass or ceramics, it is rich in processability, and high hardness and high heat resistance can be demonstrated compared with an organic high polymer. That is, combination progresses in three dimensions that it is only a mineral constituent, it becomes a firm structure, and processability is spoiled. However, when a $-O-Si(R)_2-O-$ basis is introduced into some inorganic skeletons, it does not combine with other metal, but becomes free, a part of three-dimensional network of inorganic skeletons collapses, and this end comes to be rich in processability. Since basic linkage is an inorganic combination of $M-O-M$, compared with organic joint $C-C$, heat resistance, hardness, etc. become high.

[0009]As for this inorganic matter and organic fusant, it is preferred to cover with a thickness of 0.5–50 micrometers. The heat resistance or corrosion resistance with thickness sufficient at less than 0.5 micrometer of covering are not acquired. On the other hand, if it becomes the thickness over 50 micrometers, a crack etc. will occur at the time of heat treatment of a paint process.

[0010]The inorganic matter and the organic fusant coated steel board of this invention are manufactured as follows. That is, after applying the solution which added the dialkyl dialkoxy silane to the alkoxide, the alkoxide derivative, the hydrolyzed alkoxide, or the alkoxide derivative, and was hydrolyzed into it to a steel plate, it heat-treats at 100–600 **.

[0011]As for the rate of the dialkyl dialkoxy silane used as the alkoxide and alkoxide derivative used as a mineral constituent, and an organic component, it is preferred to consider it as the range of 8.0–0.1 by the mole ratio of an organic component/mineral constituent. If it becomes less than 0.1, since processability is spoiled, covering will exfoliate at the time of processing, or a crack will arise. On the other hand, if 8.0 is exceeded, to processability, it is satisfactory, but surface hardness and heat resistance fall remarkably.

[0012]The ratio of an organic component/mineral constituent is computable from absorption peaks, such as $Si-C$ combination of an infrared absorption spectrum, and $C-H$ combination, and the absorption peak of $M-O$ combination, for example. In addition, analytical skills, such as NMR and XPS, and the thermal analysis to which the pyrolysis of the organic component is carried out can be used.

[0013]Although the alkoxide in particular used by this invention is not limited, a methoxide, ethoxide, propoxide, butoxide, etc. are mentioned, for example. beta-diketone, beta-ketoester, alkanolamine, alkyl alkanolamine, organic acid, etc. replace a part of alkoxy group with an alkoxide derivative. Therefore, the metal which constitutes a mineral constituent in this invention, and semimetal are limited to what can form an alkoxide. For example, they are Si, aluminum, Ti, Zr, Ta, Nb, Y, Co, etc.

[0014]In this invention, hydrolysis of an alkoxide and an alkoxide derivative is adding the water up to 10–mol twice, and hydrolyzing to an alkoxide and an alkoxide derivative. Under the present circumstances, inorganic acid, organic acid, or those both may be used as a catalyst. The water to add may be diluted with organic solvents, such as alcohol. It is not desirable in order to gel, shortly after using the water beyond 10 mol twice.

[0015]As a dialkyl dialkoxy silane used by this invention, For example, a dimethyl JIMOTOKI gardenia fruit run, dimethyl diethoxysilane, a dimethyldipropoxysilane, Dimethyl dibutoxysilane, diethyldimethoxysilane, diethyldiethoxysilane, A diethyldipropoxysilane, diethyl dibutoxysilane, dipropyl dimethoxysilane, Dipropyl diethoxysilane, a dipropyldipropoxysilane, dipropyl dibutoxysilane, diphenyldimethoxysilane, diphenyl diethoxysilane, a diphenyldipropoxysilane, diphenyl dibutoxysilane, etc. are mentioned.

[0016]In hydrolysis of this invention, twice as many 0.5–10.0–mol water as this is added to an unhydrolyzed alkoxy group. Under the present circumstances, inorganic acid, organic acid, or those both may be used as a catalyst. The water to add may be diluted with organic solvents, such as alcohol. With the water below 0.5 mol twice, a degree of polymerization is low, and since it volatilizes in the case of heat treatment, it cannot apply. On the other hand, if 10.0 mole ratios are exceeded, it gels immediately and cannot apply.

[0017]In partial hydrolysis and hydrolysis, the organic solvent which can distribute and dissolve a dialkyl dialkoxy silane and an alkoxide uniformly is used. For example, they are various alcohol, such as methanol, ethanol, propanol, and butanol, acetone, toluene, xylene, etc.

[0018]A solvent, the alcohol generated by hydrolysis, etc. may be distilled off and applied under ordinary pressure or decompression after hydrolysis.

[0019]Although the steel plate in particular used by this invention is not limited, the steel plate etc. which gave the various steel plates for plating and these METSUKI, such as a stainless steel plate, aluminum, zinc, are mentioned, for example.

[0020]Spreading to a steel plate is performed with a spray coating method, a dip coating method, a spray coating method, the roll coat method, a spin coat method, etc.

[0021]Heat treatment after spreading is performed at 100–600 **. A solvent etc. do not evaporate enough

that it is less than 100 **, and hardness and heat resistance are not obtained. If 600 ** is exceeded, a solvent etc. will evaporate rapidly and a pinhole and a crack will occur on a tunic.

[0022]

[Example]The following examples explain concretely inorganic matter and an organic fusant coated steel board of this invention, and a manufacturing method for the same. However, this invention is not limited only to these examples.

[0023]On the conditions shown in Table 1 and 2, inorganic matter and organic fusant were applied and heat-treated to the steel plate. The processability of the produced inorganic matter and the organic fusant coated steel board, surface hardness, corrosion resistance, and heat resistance were evaluated. These results are collectively shown in Table 3. Processability was evaluated to the limit of the coat crack after JIS G 3312180" bending. The pencil hardness test method estimated surface hardness. corrosion resistance -- the generating grade of the rust 240 hours after a neutral salt spray test -- the generating nothing of O:rust, and **: -- generating of slight rust, and x: -- the standard of generating of remarkable rust estimated. It investigated by the neutral salt spray test also about the corrosion resistance after 90-degree bending. After heating heat resistance at 200 ** - 600 ** for 48 hours, it investigated the temperature which rust does not generate in a neutral salt spray test.

[0024]

[Table 1]

区分	No.	A	B	B/A	鋼板	熱処理温度 (°C)	膜厚 (μm)
実施例	1	シリコンエトキシド	ジメチルジエトキシシラン	1.00	sus430	300	10
	2	シリコンエトキシド チタンプロボキシド	ジメチルジエトキシシラン	3.00	sus430	600	25
	3	チタンエトキシド#	ジメチルジエトキシシラン	4.00	sus430	300	40
	4	アルミニウムプロキシド	ジメチルジエトキシシラン	8.00	sus304	100	50
	5	シリコンプロキシド	ジメチルジエトキシシラン	0.10	Alメッキ	300	1
	6	シリコンエトキシド*	ジメチルジエトキシシラン	0.50	Alメッキ	250	10
	7	シリコンエトキシド* アルミニウムプロキシド	ジメチルジエトキシシラン	5.00	Alメッキ	200	20
	8	イットリウムプロボキシド	ジメチルジエトキシシラン	2.00	Alメッキ	250	5
	9	シリコンエトキシド* イットリウムプロボキシド	ジメチルジエトキシシラン	8.00	Alメッキ	200	32
	10	シリコンエトキシド* シリコンプロキシド	ジエチルジエトキシシラン	1.00	Znメッキ	200	5
	11	チタンプロボキシド	ジエチルジエトキシシラン	7.00	Znメッキ	200	25
	12	アルミニウムプロボキシド#	ジエチルジエトキシシラン	1.50	Znメッキ	350	40
	13	ニオブエトキシド	ジエチルジエトキシシラン	2.00	Znメッキ	350	30
	14	チタンプロボキシド アルミニウムプロボキシド	ジエチルジエトキシシラン ジメチルジエトキシシラン	6.00	Znメッキ	300	15

注1：Aはアルコキシド、Bはジアルキルジアルコキシシランを示す。

注2：*のアルコキシドは、部分加水分解を行った。

注3：#のアルコキシドは、アセチルアセトンで化学改質したアルコキシド誘導体である。

[0025]

[Table 2]

区分	No.	A	B	B/A	鋼板	熱処理温度 (°C)	膜 厚 (μm)
比較例	15	シリコンエトキシド チタンプロボキシド	ジメチルジメトキシシラン	0.05	sus430	300	25
	16	シリコンエトキシド チタンプロボキシド	ジメチルジメトキシシラン	9.00	sus430	300	25
	17	シリコンエトキシド チタンプロボキシド	ジメチルジメトキシシラン	3.00	sus430	90	25
	18	シリコンエトキシド チタンプロボキシド	ジメチルジメトキシシラン	3.00	sus430	700	25
	19	シリコンエトキシド チタンプロボキシド	ジメチルジメトキシシラン	3.00	sus430	300	0.1
	20	シリコンエトキシド チタンプロボキシド	ジメチルジメトキシシラン	3.00	sus430	300	80
	21	シリコンエトキシド	ジメチルジメトキシシラン	0.05	sus430	300	10
	22	シリコンエトキシド チタンプロボキシド	ジメチルジメトキシシラン	3.00	sus304	700	20
	23	チタンエトキシド	ジメチルジメトキシシラン	4.00	Alメッキ	90	35
	24	アルミニウムプロトキシド	ジメチルジメトキシシラン	8.00	Alメッキ	300	0.1
	25	ジルコニウムプロトキシド	ジメチルジメトキシシラン	9.00	Znメッキ	150	25
	26	アルミニウムプロトキシド	ジフェニルジメトキシシラン	1.00	Znメッキ	200	80

注1 : Aはアルコキシド、Bはジアルキルジアルコキシシランを示す。

[0026]
[Table 3]

区分	No	加工性	表面硬度	耐食性	加工後の耐食性	耐熱性 (℃)
実施例	1	1 T	4 H	○	○	550
	2	0 T	3 H	○	○	450
	3	0 T	4 H	○	○	550
	4	0 T	4 H	○	○	450
	5	1 T	6 H	○	○	600
	6	1 T	6 H	○	○	600
	7	0 T	3 H	○	○	500
	8	0 T	4 H	○	○	550
	9	0 T	3 H	○	○	450
	10	0 T	4 H	○	○	500
	11	0 T	3 H	○	○	500
	12	0 T	5 H	○	○	500
	13	0 T	4 H	○	○	550
	14	0 T	3 H	○	○	450
比較例	15	8 T	7 H	○	△	600
	16	0 T	B	×	×	—
	17	(コーティング不可能)				—
	18	0 T	6 H	△	×	—
	19	0 T	2 H	△	×	—
	20	5 T	3 H	△	×	—
	21	8 T	7 H	○	△	600
	22	0 T	6 H	△	×	—
	23	(コーティング不可能)				—
	24	0 T	B	△	×	—
	25	0 T	B	×	×	—
	26	5 T	3 H	△	×	—

[0027] Processability is also good (0-1T), surface hardness is also high (3-6H), and corrosion resistance and the corrosion resistance of the example after processing were also good. Heat resistance showed 450-600 **. On the other hand, what has all the characteristics was not obtained in a comparative example. For example, since No.15 had too many mineral constituents, hardness and heat resistance were high, but processability was dramatically inferior. Since No.16 had too many organic components, hardness and its corrosion resistance were insufficient. Since No.17 had too low heat treatment temperature, the applied sol did not solidify it. Since No.18 had too high heat treatment temperature, the crack and the pinhole occurred on the tunic and corrosion resistance was inferior in it. Since No.19 had thin thickness, hardness and its corrosion resistance were insufficient. No.20 had bad corrosion resistance by the crack which processability was inferior in since thickness was too thick, and was further generated at the time of heat treatment.

[0028]

[Effect of the Invention] The inorganic matter and the organic fusant coated steel board of this invention are rich in processability compared with the steel plate which covered glass and ceramics, and can demonstrate high hardness and high heat resistance compared with the steel plate which covered the organic high polymer. Therefore, in the precoat steel plate which applied the conventional organic high polymer, since it cannot respond, for example, the post coat is carried out, it can be used also for the field which needs advanced corrosion resistance and heat resistance. Since the inorganic matter and the organic fusant coated steel board of this invention have high hardness compared with the precoat steel plate of the conventional organic high polymer spreading, it is [that a crack does not reach easily] easy handling.

[Translation done.]